IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s):

UNO, et al

Serial No.:

Not assigned

Filed:

April 6, 2001

Title:

METHOD OF REMOVING OFF-FLAVOR FROM FOODS AND

DEODORIZER

Group:

Not assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks Washington, D.C. 20231 April 6, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2000-104277 filed April 6, 2000.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

William I. Solomon

Registration No. 28,565

WIS/amr Attachment (703) 312-6600 ٠,

日本国特許庁 PATENT OFFICE

JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2000年 4月 6日

出 願 番 号 Application Number:

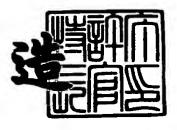
特願2000-104277

協和醗酵工業株式会社

1-979 U.S. PTO 09/826954

2001年 1月 5日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office 及川种



【書類名】

特許願

【整理番号】

H10-0956T3

【提出日】

平成12年 4月 6日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

A23L 1/015

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県稲敷郡阿見町阿見4041 協和醗酵工業株式会

社 食品酒類研究所内

【氏名】

宇野 和孝

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県稲敷郡阿見町阿見4041 協和醗酵工業株式会

社 食品酒類研究所内

【氏名】

斉藤 知明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 協和醗酵工業株

式会社 本社内

【氏名】

江木 衷

【発明者】

【住所又は居所】

福岡県北九州市門司区大里元町2-1 協和醗酵工業株

式会社 門司工場内

【氏名】

吾郷 昇志

【特許出願人】

【識別番号】

000001029

【氏名又は名称】

協和醗酵工業株式会社

【代表者】

平田 正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

008187

【納付金額】

21,000円

特2000-104277

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

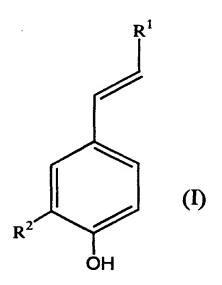
【書類名】 明細書

【発明の名称】 食品のオフフレーバーの除去方法及び消臭剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を食品に存在 させることを特徴とする食品のオフフレーバーの除去方法。

【請求項2】 スチレン構造を有するフェノール化合物が一般式(I) 【化1】



(式中、R¹は水素原子またはカルボギシル基を表し、R²は水素原子または低級アルコキシ基を表す)で表される化合物である請求項1記載の食品のオフフレーバーの除去方法(スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体における各フェノール化合物は同一でも異なっていてもよい)。

【請求項3】 一般式(I)で表される化合物が4-ビニルフェノール、フェルラ酸、p-クマル酸及び4-ビニルグアヤコールから選ばれる化合物である請求項2記載の食品のオフフレーバーの除去方法。

【請求項4】 該多量体がスチレン構造を有するフェノール化合物の2量体である請求項の1~3いずれかに記載の食品のオフフレーバーの除去方法。

【請求項5】 スチレン構造を有するフェノール化合物の2量体が2,3-ジ ヒドロ-2-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-7-メトキシ-5-ビ ニルベンゾフランである請求項4記載の食品のオフフレーバーの除去方法。 【請求項6】 該多量体を食品に対して0.5 p p b 以上、存在させる請求項 1~5 のいずれかに記載の食品のオフフレーバーの除去方法。

【請求項7】 該多量体がスチレン構造を有するフェノール化合物を酸素の存在下で反応させることによって得られる多量体である請求項1~6のいずれかに記載の食品のオフフレーバーの除去方法。

【請求項8】 スチレン構造を有するフェノール化合物をその多量体にさせる 反応が光の照射下に行われる請求項7記載の食品のオフフレーバーの除去方法。

【請求項9】 スチレン構造を有するフェノール化合物をその多量体にさせる 反応が酵素源の存在下に行われる請求項8記載の食品のオフフレーバーの除去方 法。

【請求項10】 スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含有する 消臭剤。

【請求項11】 スチレン構造を有するフェノール化合物が請求項2に記載の一般式(I)で表される化合物である請求項10記載の消臭剤。

【請求項12】 一般式(I)で表される化合物が4-ビニルフェノール、フェルラ酸、<math>p-クマル酸及び4-ビニルグアヤコールから選ばれる化合物である請求項11記載の消臭剤。

【請求項13】 該多量体がスチレン構造を有するフェノール化合物の2量体である請求項10~12のいずれかに記載の消臭剤。

【請求項14】 スチレン構造を有するフェノール化合物の2量体が2,3-ジヒドロ-2-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-7-メトキシ-5-ビニルベンゾフランである請求項13記載の消臭剤。

【請求項15】 該多量体がスチレン構造を有するフェノール化合物を酸素の存在下で反応させることによって得られる多量体である請求項10~14のいずれかに記載の消臭剤。

【請求項16】 スチレン構造を有するフェノール化合物をその多量体にさせる反応が光の照射下に行われる請求項15記載の消臭剤。

【請求項17】 スチレン構造を有するフェノール化合物をその多量体にさせる反応が酵素源の存在下に行われる請求項16記載の消臭剤。

【請求項18】 該多量体を10ppb以上含有する請求項10~17のいずれかに記載の消臭剤。

【請求項19】 スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含有する 調味料。

【請求項20】 スチレン構造を有するフェノール化合物が請求項2に記載の一般式(I)で表される化合物である請求項19記載の調味料。

【請求項21】 一般式(I)で表される化合物が4-ビニルフェノール、フェルラ酸、p-クマル酸及び4-ビニルグアヤコールから選ばれる化合物である請求項20記載の調味料。

【請求項22】 該多量体がスチレン構造を有するフェノール化合物の2量体である請求項19~21のいずれかに記載の調味料。

【請求項23】 スチレン構造を有するフェノール化合物の2量体が2,3-ジヒドロ-2-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-7-メトキシ-5-ビニルベンゾフランである請求項22記載の調味料。

【請求項24】 該多量体がスチレン構造を有するフェノール化合物を酸素の 存在下で反応させることによって得られた多量体である請求項19~23のいず れかに記載の調味料。

【請求項25】 スチレン構造を有するフェノール化合物をその多量体にさせる反応が光の照射下に行われる請求項24記載の調味料。

【請求項26】 スチレン構造を有するフェノール化合物をその多量体にさせる反応が酵素源の存在下に行われる請求項25記載の調味料。

【請求項27】 該多量体を10ppb以上含有する請求項19~26のいずれかに記載の調味料。

【請求項28】 該調味料がアミノ酸類、有機酸類、アルコール類、糖類のいずれか1種もしくは2種以上を含有する請求項19~27のいずれかに記載の調味料。

【請求項29】 該調味料が発酵調味料である請求項19~28のいずれかに 記載の調味料。

【請求項30】 該発酵調味料が、酢、料理酒、清酒、ワイン、みりん、醤油

または味噌である請求項29記載の調味料。

【請求項31】 該調味料が畜肉エキス調味料、水産エキス調味料または野菜エキス調味料である請求項19~28のいずれかに記載の調味料。

【請求項32】 スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含有する 化粧料。

【請求項33】 スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含有する酸化防止剤。

【請求項34】 スチレン構造を有するフェノール化合物を酸素の存在下、その多量体に変換させることを特徴とするスチレン構造を有するフェノール化合物の多量体の製造法。

【請求項35】 該多量体への変換が、光の照射下及び光増感物質の存在下に 行われる請求項34記載のスチレン構造を有するフェノール化合物の多量体の製 造法。

【請求項36】 調味料の製造法において、その製造工程のいずれかの時期に スチレン構造を有するフェノール化合物を存在させ、調味料の製造工程中または 製造工程終了後に、該フェノール化合物を酸素の存在下、その多量体に変換させ ることを特徴とする該フェノール化合物の多量体を含有する調味料の製造法。

【請求項37】 該多量体への変換が、光の照射下及び光増感物質の存在下に 行われる請求項36記載の調味料の製造法。

【請求項38】 該調味料が発酵調味料である請求項36または37のいずれかに記載の調味料の製造法。

【請求項39】 該発酵調味料が、酢、料理酒、清酒、ワイン、みりん、醤油 または味噌である請求項38記載の調味料の製造法。

【請求項40】 食品を請求項10~18のいずれかに記載の消臭剤を用いて 調理することを特徴とする食品の消臭方法。

【請求項41】 食品を請求項10~18のいずれかに記載の消臭剤を用いて調理することを特徴とする消臭された食品の製造法。

【請求項42】 請求項41記載の製造法により得られる食品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、魚貝類、畜肉製品及び野菜類等の食品のオフフレーバーの除去方法 及び消臭剤等に関する。

[0002]

【従来の技術】

食品の品質に悪影響を及ぼす要素の一つとして魚貝類の生臭さ、畜肉類の獣臭、大豆の青臭さ等の不快臭等のいわゆるオフフレーバーがあげられる。これらオフフレーバーのマスキングを目的として、食品の加工、調理時に清酒、ワイン、焼酎、みりん等が使用されている。これらの添加による消臭効果は、エタノールによるところが大きいと考えられている。

[0003]

消臭に有効な物質に関しては、前述のエタノールの他にアミノ酸及び有機酸 [日食工誌,29(6),340(1982)]、アミノ・カルボニル反応生成物 [J.Fish Sausage,212,15(1982)]、糖類 [日食工誌,46(5),319(1999)] 及びフェノール化合物 [日食工誌,29(7),426(1982)] 等が知られている。

食品加工技術を利用した伝統的な消臭方法の一つとして燻煙が挙げられるが、 燻煙による消臭に関しては前述のフェノール化合物の関与が報告されている[日 水誌,47(1),113(1981)、J.Fish Sausage,212,15(1982)]。

[0004]

フェノール化合物の一種であるバニリンは、魚貝類のオフフレーバーであるトリメチルアミンの臭気を抑える物質としてよく知られているが、バニリンは特有の甘い香りを有するため、食品の種類によっては不快臭とされ、消臭剤として利用されていない。

フェノール化合物の一種である4ービニルグアヤコールは該バニリンの前駆体の一つであるが、清酒、ワイン等の醸造製品の分野においてそれ自身オフフレーバー成分の一つであると考えられており、製造工程において可能な限り生成を抑制する検討がされている。

[0005]

一方、フェルラ酸から4-ビニルグアヤコールを生成する活性を有するフェルラ酸脱炭酸酵素の酵素源として、酵母やカビの存在が知られており、酵母のフェルラ酸脱炭酸酵素遺伝子が取得されている [Gene,142,107(1994)、特開平10-276788号公報]。

食品のオフフレーバーには元々、食品の素材に存在するものと加工、調理工程で生成するものとがある。後者の加工、調理工程で生成するオフフレーバーの一つとして、加熱による脂質の酸化反応によるものが知られている。酸化反応で生成するオフフレーバーは酸化反応を抑制することによって減少させることができるので、抗酸化活性を有する物質を存在させることがオフフレーバー除去の有効な手段の一つであると考えられている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、魚貝類、畜肉製品及び野菜類等の食品のオフフレーバーを効果的に除去する食品のオフフレーバーの除去方法及び消臭剤等を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を食品に存在させることを特徴とする食品のオフフレーバーの除去方法を提供する。

また、本発明は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含有する 消臭剤を提供する。

[0008]

また、本発明は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含有する 調味料を提供する。

また、本発明は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含有する 化粧料を提供する。

また、本発明は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含有する 酸化防止剤を提供する。

[0009]

また、本発明はスチレン構造を有するフェノール化合物を酸素の存在下、その 多量体に変換させることを特徴とするスチレン構造を有するフェノール化合物の 多量体の製造法を提供する。

また、本発明は調味料の製造法において、その製造工程のいずれかの時期にスチレン構造を有するフェノール化合物を存在させ、調味料の製造工程中または製造工程終了後に、該フェノール化合物を酸素の存在下、その多量体に変換させることを特徴とする該フェノール化合物の多量体を含有する調味料の製造法を提供する。

[0010]

また、本発明は、食品を上記の消臭剤を用いて調理することを特徴とする消臭された食品の製造法および該製造法により得られる食品を提供する。

また、本発明は、食品を上記の消臭剤を用いて調理することを特徴とする食品の消臭方法を提供する。

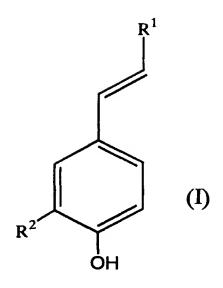
[0011]

【発明の実施の形態】

スチレン構造を有するフェノール化合物としては、ベンゼン環上にヒドロキシル基及びビニル基を有する化合物(該ビニル基はカルボキシル基等で置換されていてもよい)であれば特に限定されないが、一般式(I)

[0012]

【化2】



[0013]

(式中、 R^1 は水素原子またはカルボキシル基を表し、 R^2 は水素原子または低級アルコキシ基を表す)で表される化合物が好ましい。ここで低級アルコキシ基の低級アルキル部分としては、例えば、直鎖または分岐状の炭素数 $1\sim 6$ のものがあげられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等があげられる。なお、一般式(I)で表される化合物の多量体においては、各化合物は同一でも異なっていてもよい。

[0014]

スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体としては、例えば、スチレン構造を有するフェノール化合物の $2\sim5$ 量体等があげられるが、中でも2 量体が好ましく、さらには以下の一般式 (II) \sim (VII)

[0015]

【化3】

$$R^{1a}$$

$$R^{2b}$$

$$R^{2b}$$

$$R^{2b}$$

$$R^{2c}$$
 R^{1c}
 R^{1d}
 R^{2d}
 R^{1d}

[0016]

【化4】

$$\mathbb{R}^{2g} \qquad \mathbb{R}^{1h}$$

$$\mathbb{R}^{2h}$$

$$\mathbb{R}^{2h}$$

[0017]

【化5】

[0018]

OH

(式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{1e} 、 R^{1f} 、 R^{1g} 、 R^{1h} 、 R^{1i} 、 R^{1j} 、 R^{1k} 及び R^{1l} は、同一もしくは異なって、水素原子またはカルボキシル基を表し、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} 、 R^{2d} 、 R^{2e} 、 R^{2f} 、 R^{2g} 、 R^{2h} 、 R^{2i} 、 R^{2j} 、 R^{2k} 及び R^{2l} は、同一もしくは異なって水素原子または低級アルコキシ基を表す)で表される

ものが好ましく、さらには、2, 3-ジヒドロー2-(4-ヒドロキシー3-メトキシフェニル)-7-メトキシー5-ビニルベンゾフラン(VGD)がより好ましく使用される。

(スチレン構造を有するフェノール化合物の入手方法)

スチレン構造を有するフェノール化合物は、公知の方法により合成可能であり、例えば、4ービニルフェノールは、4ーアセトキシアセトフェノンの還元、脱水、加水分解によって得られる。フェルラ酸は、4ーヒドロキシー3ーメトキシベンズアルデヒドとマロン酸をピペリジンの存在下ピリジン中、縮合脱炭酸して得られる。pークマル酸はpーアミノケイ皮酸よりジアゾニウム塩を経て得るか、もしくは、pーオキシベンズアルデヒドからPerkin反応により得られる。4ービニルグアヤコールはバニリンに無水酢酸または酢酸ナトリウムを作用させて4ーアセトキシー3ーメトキシ桂皮酸とした後、加水分解し、キノリンを用いて脱炭酸することによって得られる。

[0019]

また、フェルラ酸等、スチレン構造を有するフェノール化合物の一部のものについては、市販品として購入も可能である。

また、4 ービニルグアヤコール、フェルラ酸等は天然物(食品の原料である場合もある)からも製造できる。

以下にこれらのフェノール化合物を天然物から製造する方法について例示する

(フェルラ酸の製造方法)

フェルラ酸は、植物細胞壁の構成成分の一つであるアラビノキシラン、ペクチン等の繊維質に存在するフェルラ酸エステルをフェルラ酸エステラーゼの存在下に通常の方法で分解して得ることができる。フェルラ酸またはフェルラ酸エステルを含有する植物としては例えば米、小麦、大麦、蕎麦等の穀類、馬鈴薯、甘藷等の芋類、ブドウ、リンゴ、柑橘類等の果物類及び野菜類等が例示される。

[0020]

また、フェルラ酸は前記の植物を繊維分解酵素例えば、キシラナーゼ、アラビ ナーゼ、セルラーゼ、ペクチナーゼ、ヘミセルラーゼ等を用いて、通常の方法で 、処理することによっても得ることができる。

また、例えば、木材中のリグニンを熱分解、エタノール分解、加水分解酵素、 例えば、リグニナーゼ、マンガンペルオキシダーゼ、ラッカーゼ等により通常の 方法で分解することによってもフェルラ酸を得ることができる。

(4-ビニルグアヤコールの製造方法)

4 ービニルグアヤコールはフェルラ酸をフェルラ酸脱炭酸酵素の存在下に通常 の方法で処理することによって得ることができる。

[0021]

フェルラ酸脱炭酸酵素の酵素源としては酵素自体のみならず、該酵素活性を有する糸状菌、酵母等の菌体、あるいはそれらから適当な方法で抽出した粗酵素等を用いることができる[Appl. Environ. Microbiol., 59(7), 2244(1993)]。酵母としては該酵素活性が 0. 5ユニット/g (ユニットの定義は以下の実施例にて説明する)菌体湿重量以上である菌株が好ましく、具体的な酵母として、サッカロマイセス セレビシエ(Saccharomyces cerevisiae) I FO 2260、I FO 1953、I FO 0233及びダイヤイースト(商品名、協和発酵工業製の圧搾酵母)等の菌株が例示される。

(1) スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体の製造方法

以下、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体の製造方法について説明する。

[0022]

スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体への変換反応は、例えばエタ ノール含有溶媒等の溶媒中で酸素の存在下、10~80℃で熟成させることによって行われる。具体的には、例えば、5ppmの4-ビニルグアヤコールのVG Dへの変換反応は、25℃で6ヶ月以上、37℃で4ヶ月以上または60℃で20日以上、熟成させて行うのが好ましい。

[0023]

また、酸素を反応系内に、強制的に曝気させるのが、反応期間を短縮できる点で好ましい。

上記の変換反応においては、光の照射下で行うことによって反応を促進するこ

とができるが、光増感物質の存在下で行うことにより、さらに反応を促進することができる。

[0024]

光の照射下及び光増感物質の存在下で行う場合、5~80℃、好ましくは10~30℃において、変換に好適な光量、及び時間が選ばれるが、例えば5ppmの4-ビニルグアヤコール溶液1LのVGDへの変換反応は、20℃で20~40W蛍光灯下3~1日、30℃で20~40W蛍光灯下2~0.5日処理するのが好ましい。

[0025]

このときに用いられる光源としては、主として240~500nmの間の波長の光を発光する光源が好ましく使用でき、その具体例としては、太陽光、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、殺菌灯及び捕虫灯等があげられ、光源は1種または2種以上で使用できる。中でも、ブラックライト、殺菌灯または捕虫灯がエネルギー消費効率の観点からより好ましく使用される。

[0026]

光増感物質と光源の種類の組合わせによって変換率が異なるため、紫外光には ヒドロキシメチルフルフラール、リボフラビン等が好ましく、可視光にはリボフ ラビン等が好ましく用いられる。発酵液に光を照射するに際して、原料中にリボ フラビンが含まれているかまたは発酵によりリボフラビンが生成される場合は、 光増感物質は特に添加しなくてもよい。光増感物質の濃度は、1 p p b 以上であ るのが好ましく、10~5000 p p b であるのがより好ましい。

[0027]

また、該変換反応は、スチレン構造を有するフェノール化合物をその多量体に 変換する能力を有する酵素の存在下で行うこともできる。

該酵素の酵素源としては、例えば、パーオキシダーゼ、具体的には、ICN Biomedicals Inc. 製のパーオキシダーゼ試薬または西洋ワサビ から水抽出したパーオキシダーゼの粗酵素液等を用いることができる。

[0028]

反応混合物からの該多量体(以下、スチレン構造を有するフェノール化合物の

多量体を該多量体と表現することもある)の回収は、例えば、ダイヤイオンHP20(三菱化学製)等の非イオン性多孔性樹脂(ここで非イオン性多孔性樹脂とは、イオン交換基のような官能基を持たず、ファンデルワールス力により種々の有機物を吸着する樹脂を意味する)を用いて行われる。カラムに充填した非イオン性多孔性樹脂にアルコール、例えば、エタノール、メタノール等の5~30%の水溶液を流して平衡化させ、ついで反応液を通して多量体を樹脂に吸着させ、アルコールを供給して多量体を溶出させる。必要に応じて、溶出液を減圧下で乾固させて目的物の粉末を得る。

(2)食品のオフフレーバーの除去方法

本発明の食品のオフフレーバーの除去方法は、前記のようにして得られるスチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を例えば、添加等により食品に存在させることによって食品のオフフレーバーを減少または完全に除去するものである。

[0029]

該多量体を使用する際には、純粋なものだけでなく、その含有物を使用しても よい。例えば、後述する本発明の消臭剤または調味料を食品のオフフレーバーの 除去に使用する形態は、食品のオフフレーバーの除去方法の概念に含まれる。

本発明の食品のオフフレーバーの除去方法においては、該多量体を食品に対して、0.5 p p b 以上存在させるのが好ましい。

(3)消臭剤

本発明の消臭剤は魚貝類等の生臭さ、畜肉類の獣臭、大豆の青臭さ等の食品のオフフレーバー、加齢臭、腋のにおい等の体臭等の消臭に有効である。

[0030]

本発明の消臭剤は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を適当な溶媒 (例えば、水、エタノールまたはこれらの混合液) または粉末 (食品等の用途の場合は、例えば、澱粉、デキストリン、乳糖等の賦形剤、化粧料等の用途の場合は、例えば、タルク等の賦形剤)に混合することによって得られる。また、該多量体を製造する際の反応混合物からの精製操作の際に得られる該多量体のエタノール溶液等をそのまま本発明の消臭剤として用いることもできる。スチレン

構造を有するフェノール化合物の多量体は、前記の(1)の説明に従ってまたは それに準じて、入手することができる。

[0031]

本発明の消臭剤は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体の他に、 用途、目的に応じた種々の成分を含有することができる。本発明の消臭剤を食品 の消臭に使用する場合は、例えば、エタノール等と混合した液として食品に添加 するか、後述する本発明の調味料等として使用することができる。

本発明の消臭剤を食品に用いる場合は、例えば、1~80%、好ましくは5~30%エタノール水溶液に該多量体を好ましくは10ppb以上、より好ましくは10ppb~100ppm含有する溶液を調製し、食品に添加することができる。

[0032]

本発明の消臭剤を体臭の消去を目的として使用する場合は、例えば、後述する 本発明の化粧料等として使用することができる。

(4) 調味料

本発明の調味料は、現在、使用されている公知の、または将来開発される新規な調味料にスチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を好ましくは10ppb以上、より好ましくは10ppb~100ppm含有させることにより得ることができる。具体的には、本発明の調味料は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を調味料の最終製品または製造工程中のいずれかの時期に添加することにより得ることもできるが、調味料の製造工程中のいずれかの時期にスチレン構造を有するフェノール化合物を存在させ、調味料の製造工程中または製造工程終了後に該多量体を生成させることによっても得ることができる。スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体は、前記の(1)の説明に従ってまたはそれに準じて、入手することができるが、調味料の製造工程中または製造工程終了後に該多量体を生成させる方法については、さらに後述の発酵調味料の説明で詳細に説明する。

[0033]

本発明の調味料としては、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、アルギ

ニン、ロイシン、チロシン、またはグリシン等のアミノ酸類、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、または酢酸等の有機酸類、エタノール、1ープロパノール、2ーメチルプロパノール、またはイソアミルアルコール等のアルコール類、グルコース、フルクトース、シュクロース、またはマルトース等の糖類、酢酸イソアミル、またはカプロン酸エチル等のエステル類のいずれか1種もしくは2種以上を含有するものが好ましく、例えば、その形態として、日本酒、焼酎、ウイスキーまたはブランディー等の酒類、発酵調味料あるいはエキス調味料等があげられる。

(エキス調味料)

本発明のエキス調味料は、前記の本発明の調味料の中で肉、水産物、野菜等の煮汁または蒸煮汁あるいはこれらの濃縮物等を含有する調味料のことであり、例えば、畜肉エキス調味料、水産エキス調味料または野菜エキス調味料等があげられる。畜肉エキス調味料は、牛、豚、鶏等の肉または骨等を主原料とし、水産エキス調味料は、カツオ、サバ、マグロ、イワシ、グチ、ハモ、イトヨリ、ホタテ、アサリ、カキ、オキアミ、カニ等の水産物またはその乾燥物を主原料とし、野菜エキス調味料は、オニオン、ガーリック、ニンジン、ハクサイ、キャベツ、シイタケ、コンブ等またはその乾燥物を主原料として、通常の方法で製造される。

[0034]

さらに本発明のエキス調味料の製造法を、以下に説明する。スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を含むエタノール、水、エタノールあるいはこれらの混合液等の溶液(例えば、以下に説明する本発明の料理酒等であるのが好ましい)を用いて、鰹節等のエキスの素より、5~120℃、好ましくは20~80℃で1~10時間抽出を行う。抽出液を固液分離した上清をエキスとして得ることができる。得られたエキスを必要に応じて、加熱濃縮、減圧濃縮、膜濃縮、凍結濃縮等に付すことによって濃縮物として本発明のエキス調味料を得ることができる。

(発酵調味料)

本発明の発酵調味料は、前記の本発明の調味料の中で微生物等の発酵作用を利用して製造したものであり、具体的な形態としては、酢、料理酒、清酒、ワイン

、みりん、醤油または味噌等があげられる。

[0035]

本発明の発酵調味料は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を発酵調味料の最終製品または製造工程中のいずれかの時期に添加することにより得ることもできるが、発酵調味料の製造工程中のいずれかの時期にスチレン構造を有するフェノール化合物を存在させ、発酵調味料の製造工程中または製造工程終了後に該多量体を生成させて得るのが好ましい。

[0036]

発酵調味料の製造工程終了後に該多量体を生成させ、本発明の発酵調味料を製造する方法として、例えば、製造工程中において、4ービニルグアヤコールを生成させ、発酵調味料の製造工程終了後、さらに、この発酵調味料中の4ービニルグアヤコールをVGDに変換させる方法等があげられる。以下、料理酒の場合をその具体例として説明する。

[0037]

まず、米等の穀類(通常、フェルラ酸またはそのエステル等を含む)を原料として用い、これを米麹等の糸状菌によって液化し、糖化する。この際に、必要に応じてαーアミラーゼ、グルコアミラーゼ等の糖化酵素を添加してもよい。次いで、酵母を加えて発酵させ、得られた発酵液(モロミ)をろ過し、ろ液として料理酒が得られる。ここで、糸状菌は繊維分解酵素活性及びフェルラ酸エステラーゼ活性も有し、穀類中の繊維の分解またはフェルラ酸の遊離にも寄与する。

[0038]

この工程において、グルコアミラーゼと共にキシラナーゼを存在させることによって穀類からフェルラ酸が生成され、このフェルラ酸が特定の酵母〔前記の4ービニルグアヤコールの製造方法の説明で例示された酵母等〕が有するフェルラ酸脱炭酸酵素によって4ービニルグアヤコールに変換され、これが得られた料理酒に含まれる。またこの時、糸状菌のフェルラ酸脱炭酸酵素を用いることもできる。

[0039]

さらに、この4-ビニルグアヤコールを含む料理酒を用いて4-ビニルグアヤ

コールのVGD等の多量体への変換反応〔4 ービニルグアヤコールのその多量体への変換反応は、前記の(1)の説明に従ってまたはそれに準じて行うことができる〕を行うことにより、VGDを含有する本発明の料理酒が得られる。

また、発酵調味料の製造工程中において該多量体を生成させる方法としては、 スチレン構造を有するフェノール化合物を製造工程の適当な時期に添加するかま たは生成させ、前記と同様にして、製造工程中の適当な時期に、その多量体への 変換反応を行う方法等があげられる。

(5) 化粧料

本発明の化粧料は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を化粧料全量に対して、好ましくは10ppb以上、より好ましくは、10ppb~1ppmの濃度になるように配合すること等により得ることができる。スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体は、前記の該多量体の製造法の説明に従ってまたはそれに準じて、入手することができる。

[0040]

本発明の化粧料は、必要に応じて、化粧料用基剤、例えば、顔料、香料、防腐剤、界面活性剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤等を含有してもよく、これらを、例えば、「経皮適用製剤開発マニュアル」松本光雄監修 第1版(清至書院 1985年発行)等に記載の方法に準じて、調製することにより、得ることができる。

顔料としては、タール系色素、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛等の顔料があげられる。香料としては、じゃ香等の動物性香料、ペパーミント油、レモン油、ローズ油等の植物性香料、ベンジルアルコール、アニソール等の合成香料等があげられる。防腐剤としては、パラベン、メチルパラベン、pーオキシ安息香酸エチル、pーオキシ安息香酸ブチル等があげられる。界面活性剤としては、セチル硫酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸エステル硬化ヒマシ油、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルでの非イオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤、ベタイン型、スルホベタイン型、スルホアミノ酸型、NーステアロイルーLーグルタミン酸ナトリウム等の両イオン性界面

活性剤等があげられる。抗酸化剤としては、ジブチルヒドロキシトルエン等があげられる。紫外線吸収剤としては、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン等があげられる。

[0041]

化粧料の剤型としては、クリーム、乳液、化粧水、美容液、パック等があげられる。例えば、乳液の場合は、油相及び水相をそれぞれ加熱したものを乳化分散して冷却する公知の方法により製造することができる。

本発明の化粧料は、体臭の除去等に有用である。

(6)酸化防止剤

本発明の酸化防止剤は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を好ましくは10ppb以上、より好ましくは10ppb~100ppm含む。

[0042]

本発明の酸化防止剤は、スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を適当な溶媒(例えば、水、エタノールまたはこれらの混合液)または粉末〔ここで、該粉末の具体例としては、(3)の説明であげたもの等があげられる〕に混合することによって得られる。また、該多量体を製造する際の反応混合物からの精製操作の際に得られる該多量体のエタノール溶液等をそのまま本発明の酸化防止剤として用いることもできる。スチレン構造を有するフェノール化合物の多量体は、前記の該多量体の製造方法の説明に従ってまたはそれに準じて、入手することができる。

[0043]

本発明の酸化防止剤は、例えば、食品、調味料、化粧料等の製造工程中、最終製品または食品の調理の際等に添加等することにより使用することができる。

本発明の酸化防止剤は、食品、調味料、化粧料等の酸化防止、例えば、食品中のリノール酸等の酸化防止に有用である。

(7)食品を上記の消臭剤で調理することを特徴とする消臭された食品の製造法 及び該製造法により得られる食品

食品を上記の消臭剤で調理することを特徴とする消臭された消臭された食品の 製造法は、例えば、前記の(3)で説明される消臭剤を魚貝類等、畜肉類等、大 豆等の野菜等の調理に好ましくは食品中のスチレン構造を有するフェノール化合物の多量体の濃度が 0.5 p p b 以上になるように使用することにより実施することができる。本発明の食品は、該製造法により得られ、オフフレーバーが除去されているという食品として有用な性質を有する。

(8) 食品を上記の消臭剤で調理することを特徴とする食品の消臭方法

食品を上記の消臭剤で調理することを特徴とする食品の消臭方法は、例えば、前記の(3)で説明される消臭剤を魚貝類等、畜肉類等、大豆等の野菜等の調理に好ましくは食品中のスチレン構造を有するフェノール化合物の多量体の濃度が0.5ppb以上になるように使用することにより実施することができる。

[0044]

以下に実施例をあげて本発明を説明する。

[0045]

【実施例】

以下の実施例に用いられる高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の分析条件は下記のとおりである。

カラム: Inertsil ODS-2 4. 6×250mm (GLサイエンス社製)

検出器: OD 280nm

以下の実施例における酵素の酵素活性の定義は下記のとおりである。

(フェルラ酸脱炭酸酵素の酵素活性)

YPD培地で30℃一晩振とう培養した被験酵母培養液0.9 mLに1g/Lフェルラ酸(一丸ファルコス社製)水溶液を0.1 mL加え、25℃静置条件下で反応させた。反応液の上清中の4-ビニルグアヤコール量を高速液体クロマトグラフィーを用いて、定量し、1時間当りに1ppmの4-ビニルグアヤコールを生成する酵素量を1ユニット(単位)と定義した。

[0046]

(キシラナーゼの酵素活性)

カラス麦由来のキシラン(半井化学製) $100 \,\mathrm{mg}\,\mathrm{c}\,50 \,\mathrm{mol/Lm}$ 酸緩衝液(pH4.5)9.0 mLに加えた溶液に、被験酵素液 $1.0 \,\mathrm{mL}\,\mathrm{c}$ 添加した後、 $52 \,\mathrm{c}$ で攪拌条件下で反応させた。反応液中の還元糖当量の変化をジニトロサリチル酸

法で定量し、1分間にキシランから1μmolの還元糖当量を遊離する酵素量を 1ユニット(単位)と定義した。

(フェノール化合物の定量法)

以下の実施例においてに、スチレン構造を有するフェノール化合物の分析は以 下のとおり行った。

[0047]

被験物質について次のとおりHPLC分析を行った。VGDの分析は試料を濃縮して被験液とした。試料 $50\,mL$ をHPLC前処理用 C_{18} カートリッジに通した後、アセトニトリル $0.8\,mL$ で溶出させ $1.0\,mL$ にしたものについて、上記条件で分析を行った。

高速液体クロマトグラフィーによる分画条件

移動相:A液 20mmol/L酢酸ナトリウム水溶液、B液 アセトニトリル

B液/A液(容量比)を30~80%/25分のリニアグラジエントで溶出させた。

カラム温度:40℃

流速: 1. 0 mL/分

[0048]

(7点評点法及び有意差検定について)

以下の実施例において、7点評点法とは、生臭いにおいの強度について1点(弱い)から7点(強い)までの点数をつけることにより評価する方法で、スチューデントのt検定を行い有意差の有無を調べた。各実施例におけるnは人数を示す。

[0049]

実施例1

50ppm 4ービニルグアヤコール(4ーVG)及び41.6ppmヒドロキシメチルフルフラールを含有する7.75%エタノール水溶液 800mLに紫外線を40分間照射した。得られた反応液を7.75%エタノール水溶液で平衡化したダイヤイオンHP20(商品名、三菱化学株式会社製)に通し、80%メタノール水溶液で洗浄後、メタノール8mLで溶出される画分(画分Aとする

)を粗精製物として取得した。

[0050]

別途、50ppm 4ービニルグアヤコール及び0.5ppm リボフラビンを含有する7.75%エタノール水溶液20Lを蛍光灯照明付きの恒温庫内で反応温度25℃で24時間保存した。反応液を7.75%エタノール水溶液で平衡化したダイヤイオンHP20(商品名、三菱化学株式会社製)に通し、80%メタノール水溶液で洗浄後、メタノール200mLで溶出される画分(画分Bとする)を粗精製物として取得した。

[0051]

得られた。

高速液体クロマトグラフィーによる分画条件とVGDの同定の結果を以下に示す。

[0052]

(高速液体クロマトグラフィーによる分画条件)

移動相:20mmol/L酢酸ナトリウム水溶液/アセトニトリル=45/55

カラム温度:40℃

流速: 1. 0 mL/分

(VGDの物性)

FABマススペクトル:

ポジティブモード: m/z 299 (M+H)+

ネガティブモード: m/z 297 (M-H)-

1 H-NMR (400MHz、CD3OD); [δ ppm (積分、多重度、結合定数J (Hz)]; 6.98 (1H, d, 2.0), 6.92 (1H, br.s), 6.91 (1H, br.s), 6.84 (1H, dd, 8.1, 2.0), 6.78 (1H, d, 8.1), 6.64 (1H, dd, 17.6, 11.0), 5.69 (1H, t, 8.9), 5.60 (1H, dd, 17.6, 1.1), 5.06 (1H, dd, 11.0, 1.1), 3.86 (3H, s), 3.82 (3H, s), 3.55 (1H, dd, 15.6, 9.3), 3.16 (1H, dd, 15.6

, 8.5)

1 3 C-NMR (100MHz、CD3OD); δ ppm (多重度); 149.1 (s), 149.1 (s), 147.7 (s), 145.4 (s), 138.1 (d), 134.5 (s), 133.2 (s), 129.7 (s), 120.0 (d), 116.4 (d), 116.2 (d), 111.4 (d), 111.4 (t), 110.7 (d), 86.7 (d), 56.7 (q), 56.4 (q), 39.4 (t)

[0053]

実施例2

50ppm 4 - ビニルグアヤコール及び 0.5ppmリボフラビンを含有する7.75%エタノール水溶液 20Lを蛍光灯照明付きの恒温庫内で反応温度 25℃で24時間保存した。反応液を7.75%エタノール水溶液で平衡化したダイヤイオンHP20(商品名、三菱化学株式会社製)に通し、80%エタノール水溶液で洗浄後、エタノール200mLで溶出し、本発明の消臭剤を得た。この消臭剤のVGD濃度は40.4ppmであった。

[0054]

実施例3

玉ねぎ100g、人参15g、長ねぎ15g、パセリ10g、粒胡椒0.5g、ローリエ1枚、食塩2.5g、水700mL、及び鯛のアラ250gの混合物を2つ用意し、一方に、実施例2で得た本発明の消臭剤0.5mL(VGD濃度は40.4ppm)100mLを加え、他方(対照区)にエタノールを100mL加えて20分間煮た。得られた混合物を布でろ過し、スープを60℃に保温して、容器の蓋を開けた時の生臭みを7点評点法で評価した。その結果を表1に示す。本発明のVGD添加区では対照区と比較して有意に生臭みが抑制されていた。

[0055]

【表1】

	表 1	•
	VGD添加	対照
評点平均	2.75 *	4.00
標準偏差	0.46	0.76
* n=8	*: P<0.01	

[0056]

実施例4

1次仕込みとして水2.0 Lに米麹370g、酵母(ダイヤイースト、商品名、協和発酵工業株式会社製)1.5g及び乳酸7gを加えて、20℃で2日間発酵して酒母を得た。2次仕込みとして、水1.3 Lに米660g、スピターゼCP-40G(α-アミラーゼ製剤、商品名、ナガセ生化学工業株式会社製:400,000ユニット/g)2gを加え90℃、30分間加熱して液化を行い50℃まで冷却後、スミチーム3000(グルコアミラーゼ、商品名、新日本化学株式会社製、3000ユニット/g)2g及びスミチームAC(ヘミセルラーゼ、商品名、新日本化学株式会社製、3000ユニット/g)2g及びスミチームAC(ヘミセルラーゼ、商品名、新日本化学株式会社製、6400ユニット/g)2gを添加して50℃で16時間反応させて得た米糖化液と米麹370kgを酒母に加え20℃で2日間発酵させた。

[0057]

3次仕込みとして、水4.4 Lに米1800g、スピターゼCP-40Gを7g加え90℃、30分間加熱して液化を行い50℃まで冷却後、スミチーム3000を7g及びスミチームACを7g添加して50℃で16時間反応させて得た米糖化液を2次仕込み発酵液に加えて20℃で7日間発酵させた。得られた発酵物をろ過し、ろ液(10L)を火入した(以後この方法によって調製したろ液をモロミという)。

[0058]

発酵工程における4-ビニルグアヤコールの生成量は3次仕込時2.1ppm 、7日経過後5.1ppmであった。

上記モロミ (5 p p m の 4 - ビニルグアヤコール含有)を蛍光灯照明付恒温庫内 (25℃)で24時間保存して本発明の料理酒を得た。本発明の料理酒中の4 - ビニルグアヤコールは、0.1 p p m であり、VGDは、67 p p b であった

[0059]

実施例5

実施例4で調製したモロミ1Lにパーオキシダーゼ試薬(81.8ユニット/

mg) 1. 2g (ICN Biomedicals Inc. 製)を添加し、25 Cで48時間反応させ本発明の料理酒を得た。本発明の料理酒中の4VGは、0 . 2ppmであり、VGDは、66ppbであった。

[0060]

実施例6

市販おでん種(汁つき)を用いて、汁に対し実施例4で得られた本発明の料理酒を10重量%添加して調理した後、なべの蓋を開けたときの生臭みを7点評点法で評価した。対照として、本発明の料理酒の代わりに市販の料理酒を用いるほかは同様に実施した。その結果を表2に示す。本発明の料理酒は市販料理酒と比較して有意に生臭みを抑制した。

[0061]

【表2】

表 2

	本発明の	本発明の料理酒		市販料理酒		
評点平均	3.00	*	4.	5 0		
標準偏差	1.30	_	0.	7 0		
* n=1	0 *.	P < 0	0.5			

[0062]

実施例7

玉ねぎ100g、人参15g、長ねぎ15g、パセリ10g、粒胡椒0.5g、ローリエ1枚、食塩2.5g、水700mL、及び鯛のアラ250gの混合物を2つ用意し、一方に実施例4で得られた本発明の料理酒100mLを加え、他方に市販料理酒100mLを加え、20分間煮た。布でろ過したスープを容器で60℃に保温して、容器の蓋を開けたときの生臭みを7点評点法で評価した。その結果を表3に示す。本発明の料理酒は市販料理酒と比較して有意に生臭みを抑制した。

[0063]

【表3】

表 3

		本発明の料理酒		料理酒	市販料理酒		
許点	平均	3.	47	*	4.93		
標準	偏差	1.	06		1.16		
*	n = 15		*:	P<0.01			

[0064]

実施例8

よく洗浄した殻つきアサリ350gに実施例4で得られた本発明の料理酒50mLまたは市販料理酒を加えて強火にかけて沸騰させた後、弱火で1分間加熱して調製したアサリ酒蒸しを60℃に保温し、容器の蓋を開けたときの生臭みを7点評点法で評価した。その結果を表4に示す。本発明の料理酒は市販料理酒と比較して有意に生臭みを抑制した。

[0065]

【表4】

表 4

	本発明の料理酒	市販料理酒		
評点平均	3.50 *	5.13		
標準偏差	1.41	1.13		
* n = 7	*: P<0.05			

[0066]

実施例9

鰹荒本節 5 kg、実施例 4 で得られた本発明の料理酒または市販料理酒 1 L、5 9 %変性アルコール 1. 4 L 及び水 7. 6 L を混合し、混合物を 4 0 ℃で 2 時間抽出し、固液分離してカツオエキスを得た。カツオエキスを 6 0 ℃に保温した状態で生臭みを 7 点評点法で評価した。その結果を表 5 に示す。本発明の料理酒は市販料理酒と比較して有意に生臭みを抑制した。

[0067]

【表5】

表 5

		4	卜発 則	月の)	料理酒		市販料	理酒
評点	平均	3.	4 7	' :	*		4.	2 7
標準	偏差	1.	4 6	}			0.	8 0
*	n = 1.5		*:		P<0.	0 5	-	

[0068]

実施例10

パラオキシ安息香酸メチル〇.2g、1,3-ブチレングリコール3.0g、クエン酸ナトリウム〇.8g、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)2Na塩〇.1g、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油〇.4g、変性アルコール5.0g、香料〇.05g、実施例2で得られた本発明の消臭剤〇.5mLを混合して全量を精製水で100mLとして、本発明の化粧水を調製した。成人男性10名をパネラーとして、化粧水1.0mLを脱脂綿浸して被験者の腋に塗布し、そのにおいを7点評点法で評価した。結果を表6に示す。VGDを含有しない対照化粧水と比較し本発明の化粧水は有意に腋の不快臭を抑制した。

[0069]

【表 6】

表 6

	本発明の化粧水	市販化粧水
	3.60*	4.80
標準偏差	1.20	1.40
* n=1	0 *: P<0.	0 5
[007	0]	

実施例11

津志田ら [日食科工誌, <u>41</u>(9), 611(1994)] の方法に準じて、 本発明の酸化防止剤(VGD溶液)の抗酸化試験を行った。

被検化合物含有液についてリノール酸自動酸化抑制能を β ーカロチンの退色抑制を指標として試験した。 β -カロチン1 0 m g、リノール酸1 g、ツイーン8 0 2 gをクロロホルム1 0 mLにそれぞれ溶解した。各溶液 0.5 mL、0.2

mL、1.0 mLを200 mL三角フラスコに入れ、系内を窒素で置換し、乾固した後、蒸留水100 mLに溶解し、得られた溶液45 mLを0.2 mol/Lリン酸緩衝液(pH6.0)4 mLと混合し基質溶液を調製した。基質溶液2.9 mLと実施例4で得られた本発明の料理酒0.1 mLを混合後、60℃恒温器で加熱して470 n mにおける吸光度(OD)の変化を測定した。また、790 p p mのVGDのアセトニトリル溶液及び市販清酒を同様にして、基質溶液に添加してODの変化を調べた。リノール酸の酸化開始時のOD値に対する24時間後のOD値の比(%)を表7に示す。本発明の料理酒及びVGD添加によりリノール酸の酸化が抑制された。

[0071]

【表7】

表 7	
	OD* (%)
本発明の料理酒	27.3
市販清酒	14.8
VGD (790ppm)	36.7
対照	1.1

*:リノール酸の酸化開始時のOD値に対する24時間後のOD値

[0072]

実施例12

実施例4で得られたモロミを遮光下に60℃、14日間保持しVGD25ppbを含有する本発明の料理酒を得た。当該料理酒中の4VGの濃度は0.01ppmであった。

[0073]

【発明の効果】

本発明により魚貝類、畜肉製品及び野菜類等の食品のオフフレーバーを効果的に除去する食品のオフフレーバーの除去方法及び消臭剤等が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、魚貝類、畜肉製品及び野菜類等の食品のオフフレーバーを効果的に除去する食品のオフフレーバーの除去方法及び消臭剤等を提供することにある。

【解決手段】 本発明はスチレン構造を有するフェノール化合物の多量体を食品 に存在させることを特徴とする食品のオフフレーバーの除去方法及びスチレン構 造を有するフェノール化合物の多量体を含有する消臭剤等を提供する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000001029]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

氏 名

協和醗酵工業株式会社